PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 61/00, C09K 11/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/31048**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. August 1997 (28.08.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00551

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Februar 1997 (07.02.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 06 511.9 22. Februar 1996 (22.02.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KREUDER, Willi [DE/DE]; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Inselbergstrasse 10, D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

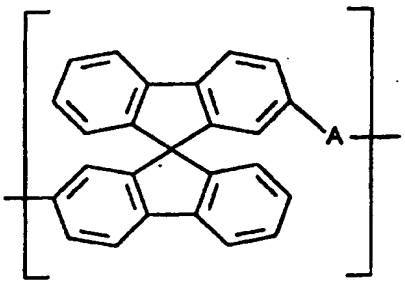
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PARTY CONJUGATED POLYMERS WITH SPIRO CENTRES AND THEIR USE AS ELECTRO-LUMINESCENT MATERIALS

(54) Bezeichnung: TEILKONJUGIERTE POLYMERE MIT SPIROZENTREN UND IHRE VERWENDUNG ALS ELEKTROLUMINESZENZMATERIALIEN

(57) Abstract

A partly conjugated polymer contains repetitive units of formula (I) in which A is the same or different with zero to eight identical or different arylene and/or heteroarylene and/or vinylene and/or acetylene groups which, like the spiro-bifluorene structure, may be substituted. Polymers with repetitive units of formula (I) are suitable, for example, as electroluminescent materials. They are distinguished by high emission colour uniformity, good film-forming properties and high solubility.



(I)

(57) Zusammenfassung

Ein teilkonjugiertes Polymer enthält Wiederholeinheiten der Formel (I), wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben: A is gleich oder verschieden jeweils null bis acht gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylen- und/oder Acetylengruppen, die, wie auch das Spirobifluorengerüst, gegebenenfalls substituiert sein können. Polymere mit Wiederholeinheiten der Formel (I) eignen sich beispielsweise als Elektrolumineszenzmaterialien. Sie zeichnen sich u.a. durch eine hohe Farbeinheit der Emission, gute Filmbildungseigenschaften und eine hohe Löslichkeit aus.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Teilkonjugierte Polymere mit Spirozentren und ihre Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

In der DE-A 25 45 784 (entspricht US-A 3,995,299) ist eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer Strahlungsquelle beschrieben, die aus einer Schicht eines amorphen oder überwiegend amorphen Polymermaterials mit merklicher elektrischer Ladungsbeweglichkeit und niedrigem Ionisationspotential, einem starken Elektronendonor, einem starken Elektronenakzeptor und vorzugsweise zumindest einem lumineszierenden Additiv besteht, wobei elektrische Anschlüsse vorgesehen sind, durch die ein elektrischer Strom durch die Dicke der Schicht zur Anregung von Strahlung daraus geleitet werden kann.

Als Polymermaterialien sind konjugierte Polymere, wie Poly(p-phenylenvinylen) (siehe z.B. WO-A 90/13148), wie auch nicht konjugierte Polymere eingesetzt worden (siehe z.B. I. Sokolik et al., J. Appl. Phys. 1993, 74, 3584), wobei

konjugierte Materialien im allgemeinen den Vorteil einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und damit besserer Effizienzen und niedrigerer Einsatzspannungen haben. Zudem ist bei letzteren Polymeren die thermische Stabilität keinesfalls befriedigend. Auch führt diese Art von Polymeren zu breiten Emissionsbanden, welche mit geringer Farbreinheit identisch sind.

Neben Vorrichtungen auf Basis von Polymeren sind seit längerem auch Elektrolumineszenzvorrichtungen auf Basis von niedermolekularen organischen Verbindungen bekannt. In der EP-A-0 676 461 sind solche Vorrichtungen mit Spiroverbindungen als Elektrolumineszenzmaterialien beschrieben.

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist das Eigenschaftsprofil solcher Verbindungen noch durchaus verbesserungsfähig.

Da zudem die Entwicklung von Elektrolumineszenzmaterialien, insbesondere auf Grundlage von Polymeren, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen an den unterschiedlichsten Elektrolumineszenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

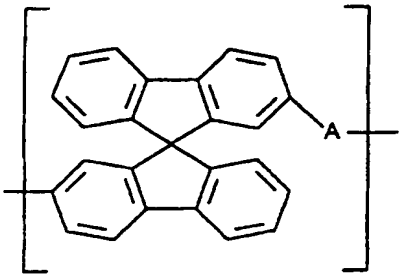
Dies liegt unter anderem auch daran, daß erst das Zusammenwirken der Elektrolumineszenzmaterialien mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Qualität auch des Elektrolumineszenzmaterials zuläßt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Elektrolumineszenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte teilkonjugierte Polymere mit Spirozentren in besonderer Weise als

Elektrolumineszenzmaterialien eignen und insbesondere eine exzellente Verarbeitbarkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein teilkonjugiertes Polymer, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I),



(I)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:
A ist gleich oder verschieden jeweils null bis acht gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylen- und/oder Acetylengruppen, die, wie auch das Spirobifluorengerüst, gegebenenfalls substituiert sein können.

Die erfindungsgemäßen Polymere enthalten vorzugsweise 2 bis 1000, besonders bevorzugt 2 bis 100, insbesondere 2 bis 40, Wiederholeinheiten der Formel (I).

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen Polymere aus Wiederholeinheiten der Formel (I).

Bevorzugt sind Homopolymere, ebenso bevorzugt aber auch Copolymere, das heißt, solche Polymere, in denen die Gruppe A in einzelnen Wiederholeinheiten verschiedene Bedeutungen hat oder das Spirobifluorengerüst verschieden substituiert ist. Vorzugsweise enthalten solche Copolymere 2 bis 5 verschiedene Monomere, besonders bevorzugt 2 bis 3.
Solche Copolymere, die neben Struktureinheiten der Formel (I) weitere

Struktureinheiten aufweisen, enthalten vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% an Strukturelementen der Formel (I).

Die Arylen- oder Heteroaryleneinheiten sind im allgemeinen aromatische Systeme mit 2 bis 20 C-Atome.

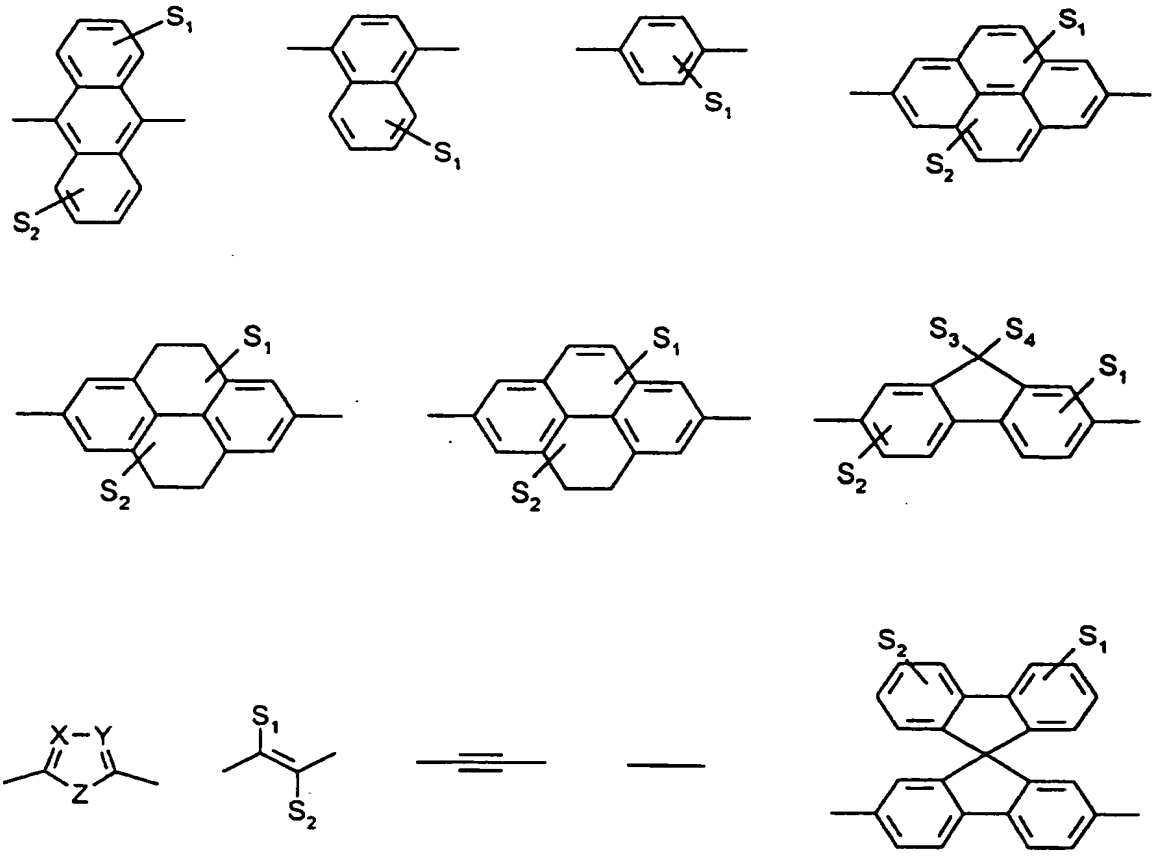
Bevorzugt als Substituenten sind eine geradkettige, cyclische oder verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl- und/oder Phenyloxygruppen, wobei der Aromat mit C_1-C_{22}-Alkyl, C_1-C_{22}-Alkoxy, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3 R und/oder $P(O)(OR)_2$ substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN CO_2R, SO_3R, $P(O)(OR)_2$ und CF_3. R ist dabei H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder ein einfach geladenes Kation, vorzugsweise Alkali, wie Na, K, oder eine Tetraalkylammoniumgruppe, wie $N(Butyl)_4$.

Vorzugsweise enthalten die Aryl- und Heteroarylgruppen der Gruppe A null, einen oder zwei Substituenten. Die einzelnen Sechsringe des Spirobifluorens weisen vorzugsweise null oder einen Substituenten auf.

Die Gruppe A besteht vorzugsweise aus 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, der oben angegebenen Gruppen.

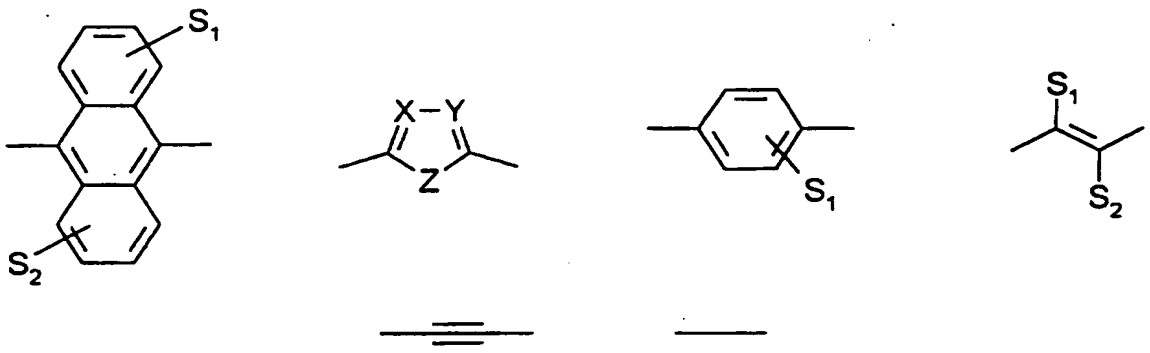
Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Farbreinheit der Emission, gute Filmbildungseigenschaften und eine gute Löslichkeit in mindestens einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt zwischen 30 und 300°C aus.
Polymer bedeutet im Sinne der Erfindung eine Verbindung, deren Elektrolumineszenzspektrum bei Anfügen weiterer Wiederholeinheiten im wesentlichen gleich bleibt.

Bevorzugt sind weiterhin solche Polymere, bei denen die Gruppe A der allgemeinen Formel (I) folgende Molekülbausteine enthält:



wobei S_1, S_2, S_3 und S_4 gleich oder verschieden H oder die oben beschriebenen bevorzugten Substituenten sind;
X, Y sind gleich oder verschieden CS_1, N;
Z ist gleich oder verschieden -O-, -S-, $-NS^1-$, $-CS^1S^2-$, $-CS^1=CS^1-$, $-CS^1=N-$,
wobei S_1, S_2 H oder die oben beschriebenen bevorzugten Substituenten bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Polymere, bei denen die Gruppe A in der allgemeinen Formel (I) folgende Bedeutungen hat:

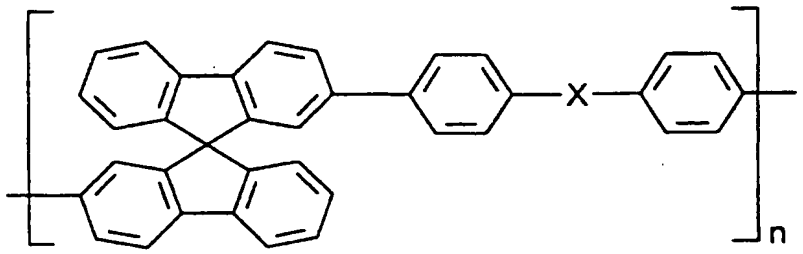


S_1 und S_2 sind wie oben definiert und können auch H bedeuten.

X, Y sind gleich oder verschieden CS_1, N;

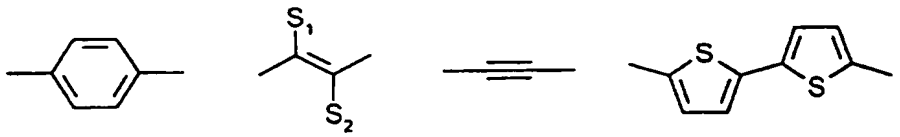
Z ist gleich oder verschieden -O-, -S-, $-NS^1-$, $-CS^1S^2-$, $-CS^1=CS^1-$, $-CS^1=N-$.

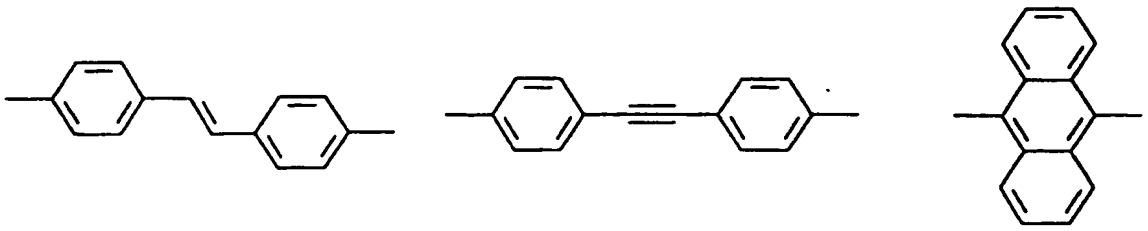
Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, welche folgende Struktur aufweisen:



wobei X folgende Bedeutung zukommt:

chem. Bindung





und wobei S_1 und S_2 wie oben definiert sind und auch H bedeuten können; n ist eine natürliche Zahl von 2 bis 1000.

Solche Polymere sind besonders zur Erzielung blauer Elektrolumineszenz gut geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kann nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder J. March, Advanced Organic Chemistry, Fourth Ed., John Wiley & Sons, New York 1992, beschrieben werden, erfolgen.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere kommen im allgemeinen Monomere mit einem 9,9'-Spirobifluoren-Zentrum zum Einsatz, die in 2,2'-Position zur Polyreaktion befähigende Substituenten und gegebenenfalls weitere, diese Reaktion nicht beeinträchtigende Substituenten in beliebigen anderen Positionen.

Methoden zur Synthese dieser Monomere beruhen bevorzugt auf der Synthese des 9,9'-Spirobifluorens, die in den oben genannten Literaturstellen beschrieben wird, und auf weiteren allgemein üblichen und für den Fachmann ohne Probleme durchführbaren Substitutionsreaktionen an diesem Grundkörper.

Weniger bevorzugt, jedoch natürlich auch möglich, ist der Aufbau schon geeignet funktionalisierter Spirobifluorenderivate, ausgehend von geeignet substituierten Vorstufen.

Funktionalisierungen von 9,9'-Spirobifluoren sind beispielsweise beschrieben in J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. *Am. Chem. Soc.* **1959**, *72*, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, *J. Soc. Dyers Colour* **1978**, *94*, 306; und G. Haas, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1202.
Die darin beschriebenen elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen führen bei geeignet gewählten Bedingungen und Stöchiometrien zur Synthese von 2,2'-bifunktionalisierten Spirobifluorenderivaten (z. B. 2,2'-Dihalogen-9,9'-spirobifluoren, 2,2'-Diacetyl-9,9'-spirobifluoren, 2,2'-Diformyl-9,9'-spirobifluoren, 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobifluoren). Diese können dann nach dem Fachmann bekannten Methoden weiter derivatisiert werden (z. B. Halogen zu Cyano (S. 594f.), Nitro zu Amino (S. 1103f.), Acetyl zu Carboxy (S. 1065f.) und weiter zum Carbonsäurechlorid (S. 388f.) (wobei sich die Seitenangaben auf J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Ed., John Wiley & Sons, New York beziehen). Durch anschließende Umsetzungen kann dann weiter substituiert werden, vorzugsweise in 7,7'- und 4,4'-Position.

Für die Synthese der Gruppe A sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenylen-Gruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 0 391 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki, Synthetic Communications **1981**, 11, 513; DE-C 39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, Tetrahedron Letters **1987**, 28, 5093; G. W. Gray, J.Chem.Soc. Perkin Trans II **1989**, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1989**, 172, 165; Mol. Cryst. Liq. Cryst. **1991**, 204, 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte

Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Ausgehend von den oben angegebenen Monomeren ist die Polymerisation zu den erfindungsgemäßen Polymeren nach mehreren Methoden möglich.

Beispielsweise können Derivate des 9,9'-Spirobifluorens oxidativ (z.B. mit $FeCl_3$, siehe u.a. P. Kovacic, N. B. Jones, *Chem. Ber.* **1987**, *87*, 357; M. Weda, T. Abe, H. Awano, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5125) oder elektrochemisch (siehe z.B. N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, *Polym. Bull.* **1993**, *30*, 285) polymerisiert werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Polymere aus 2,2'-difunktionalisierten 9,9'-Spirobifluoren-Derivaten hergestellt werden.
Dihalogenaromaten lassen sich unter Kupfer/Triphenylphosphan-Katalyse (siehe z.B. G. W. Ebert, R. D. Rieke, J. *Org. Chem.* **1988**, *53*, 4482) polymerisieren.

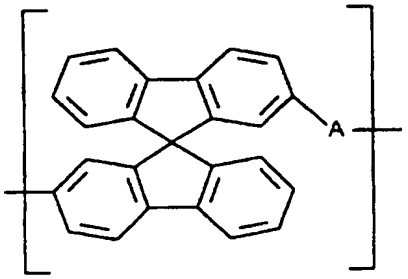
Aromatische Diboronsäuren und aromatische Dihalogenide oder gemischte aromatische Halogen-Boronsäuren lassen sich unter Palladiumkatalyse durch Kupplungsreaktionen polymerisieren (siehe z.B. M. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **1984**, *3*, 1261).

Aromatische Distannane lassen sich, wie z.B. bei J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508 angegeben, unter Palladiumkatalyse polymerisieren.

Weiterhin können die oben erwähnten Dihalogenverbindungen in die Dilithio- oder Digrignardverbindungen übergeführt werden, die dann mit weiterer Dihalogenverbindung mittels $CuCl_2$ (siehe z.B. G. Wittig, G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* 1967, *704*, 91; H. A. Staab, F. Bunny, *Chem. Ber.* 1967, *100*, 293; T. Kaufmann, *Angew. Chem.* 1974, *86*, 321 - 354) oder durch Elektronentransfer ungesättigter 1,4-Dihalogenverbindungen (siehe z.B. S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Harz, L. K. Lashley, *J. Org. Chem.* 1981, *46*, 2190) polymerisiert werden.

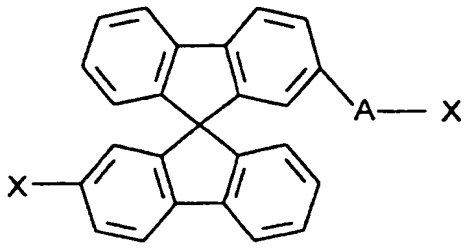
Bevorzugt ist die Herstellung von Polymeren mit Wiederholeinheiten der Formel (I) durch Polymerisation von entsprechenden Dihalogenverbindungen unter Ni^0-Katalyse. Diese Methode zur Polymerisation ist beispielsweise beschrieben bei M. Kreyenschmidt et al., Macromolecules 1995, 28, 4577.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von teilkonjugierten Polymeren, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I),



(I)

wobei die Symbole die oben angegebenen Bedeutungen haben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (II)



(II)

wobei

X Cl, Br, I ist und die übrigen Symbole die gleichen Bedeutungen wie in der Formel (I) haben,

in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Ni° bei einer Temperatur von 30 bis 150°C polymerisiert.

Als Katalysatoren eignen sich Ni°-Verbindungen, wie $Ni(cod)_2$ (cod = 1,5 Cyclooctadien), $Ni(PPh_3)_4$, oder Nickel(II)salze in Verbindung mit einem Reduktionsmittel, wie $NiCl_2/Zn/PPh_3$ oder $NiCl_2(PPh_3)_2/Zn$.

Der Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 20 mol.-%, bezogen auf die Dihalogenverbindung, eingesetzt, bevorzugt sind 5 bis 15 mol.-%, besonders bevorzugt sind etwa 10 mol.-%.

Als Lösungsmittel eignen sich schwach polare oder polar aprotische organische Lösungsmittel oder Mischungen aus diesen. Bevorzugt sind Ether, wie THF und Diphenylether, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Dialkylamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid und Mischungen derselben.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen von 30 bis 150°C, vorzugsweise 50 bis 120°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 1 bis 7 Tage.

Die Aufarbeitung kann nach den üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden

erfolgen.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polymere kann aber auch durch Polymerisation eines 2,2'-difunktionalisierten 9,9'-Spirobifluorenderivates mit einer weiteren, geeignet difunktionalisierten Verbindung erfolgen.

So kann z.B. 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren mit 4,4'-Biphenylbisboronsäure polymerisiert werden. Auf diese Weise ist gleichzeitig mit dem Polymerisationsschritt der Aufbau verschiedener heterocyclischer Einheiten möglich, wie die Bildung von Oxadiazoleinheiten aus difunktionellen Carbonsäurehalogeniden und difunktionellen Carbonsäurehydraziden, aus der entsprechenden Dicarbonsäure und Hydrazinsulfat (B. Schulz, E. Leibnitz, *Acta Polymer* **1992**, *43*, 343; JP-A 05/178990) oder aus Dicarbonsäurehalogeniden und Bistetrazolen (C. A. Abshire, C. S. Marvel, *Makromol. Chem.* **1961**, 44, 388).

Zur Herstellung von Copolymeren können beispielsweise unterschiedliche Verbindungen mit Strukturelementen der Formel (I) gemeinsam oder auch eine oder mehrere Verbindungen mit Strukturelementen der Formel (I) mit einer oder mehreren weiteren difunktionellen Molekülen ausgewählt aus den Gruppen der Oligovinylene, Oligoacetylene, Oligoarylene, Oligoheteroarylene, Oligoarylenvinylene oder Oligoarylenacetylene polymerisiert werden.

Die Aufarbeitung erfolgt nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise bei D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, 3. Aufl. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1979, S. 87 ff. oder R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991 beschrieben sind. Beispielsweise kann man die Reaktionsmischung filtrieren, mit wäßriger Säure verdünnen, extrahieren und das nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt durch Umfällen weiter reinigen.

Endständige Bromatome können beispielsweise mit $LiAlH_4$ reduktiv entfernt werden (siehe z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, Third Ed., John Wiley & Sons, S. 510).

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung finden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung von Polymeren, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I), als Elektrolumineszenzmaterial.

Als Elektrolumineszenzmaterial im Sinne der Erfindung gelten Stoffe, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere, die Wiederholeinheiten der Formel (I) enthalten.

Üblicherweise enthält das erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterial ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere entweder als Hauptkomponente, d.h. zu größer als 50 Gew.-%, oder als Additiv.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die erfindungsgemäßen Polymere aus Lösungen im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Gießen (Casting), Eintauchen (Dipping), Drucken (Printing) oder Aufschleudern (Spincoating), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht. Dieser Prozeß findet in der Regel im Temperaturbereich von -20 bis +300°C, bevorzugt im Bereich von 10 bis

100°C und besonders bevorzugt zwischen 15 und 50°C statt.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I), in Form eines Films auf ein Substrat aufbringt.

Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten eingebracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z.B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z.B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/ Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.
Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

In der vorliegenden Anmeldungen sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
Auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldung 196 065 11.9, deren Priorität die vorliegende Anmeldung beansprucht, sowie auf die Zusammenfassung der vorliegenden Anmeldung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiele

A Monomersynthesen

Beispiel 1 Synthese von 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren

3,26 g 9,9'-Spirobifluoren (10,3 mmol), gelöst in 50 ml CH_2Cl_2, werden bei Raumtemperatur mit 1,12 ml Brom (21,8 mmol) und einer Spatelspitze $SnCl_2$ versetzt. Man läßt bis zur Reaktionsbeendigung (ca. 8 Stunden) am Rückfluß sieden. Die nahezu entfärbte Reaktionslösung wird nach Abkühlen mit wäßrigen Lösungen von Na_2SO_3, $NaHCO_3$ und schließlich reinem Wasser ausgeschüttelt, anschließend auf ca. 20 ml eingeengt. Beim Stehen in der Kälte kristallisiert das Produkt in Form weißer Plättchen aus. Weitere Reinigung ist durch Umkristallisation mit CH_2Cl_2/n-Pentan möglich. Ausbeute: 70-85%.
Schmelzpunkt: 240°C.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm): 6.65 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, H-8,8'); 6.87 (d, J = 1.9 Hz, 2 H, H-1,1'); 7.15 (dt, J = 7.7, 1.1 Hz., 2 H, H-7,7'); 7.35 (dt, J = 7.6, 1.2 Hz, 2 H, H-6,6'); 7.55 (dd, J = 8.2, 1.9 Hz, 2 H, H-3,3'); 7,75 (d, J = 7.9 Hz, 2 H; H-5,5'); 7.90 (d, J = 7.7, 2 H, H-4,4').

Beispiel 2 Synthese von 4,4'-Stilbendiboronsäure

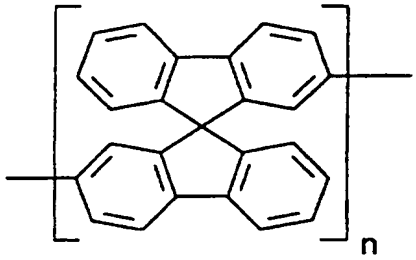
Ein Grignardreagenz aus 20,0 g 4,4'-Dibromstilben (59,2 mmol) wird unter Ar in THF einer Lösung von 16,0 g Borsäuretrimethylester (154 mmol) in THF bei -78°C zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur kommen und gießt dann auf ca. 100 g Eis, 5 ml H_2SO_4. Es wird mehrfach mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt kann aus Ethanol/H_2O umkristallisiert werden. Ausbeute: 60-70%.
Der Schmelzpunkt variiert stark in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

^{1}H-NMR (CD_3OD, ppm): 7.12 (s, 2 H, H-vinyl), 7.38 (d, 4 H, H-phenyl), 8.03 (d, 4 H, H-phenyl)

Analog zu der gegebenen Vorschrift lassen sich auch 4,4'-Tolandiboronsäure und 4,4'-Biphenyldiboronsäure herstellen. Letztere ist auch kommerziell erhältlich, z.B. von Lancaster Synthesis GmbH, Mühlheim, Deutschland.

B Polymerisationen

Beispiel 3 Polymerisation von 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren mit Ni(0) nach Yamamoto zu Poly-2,2'-(9,9'-spirobifluoren)ylen (Polymer 1)

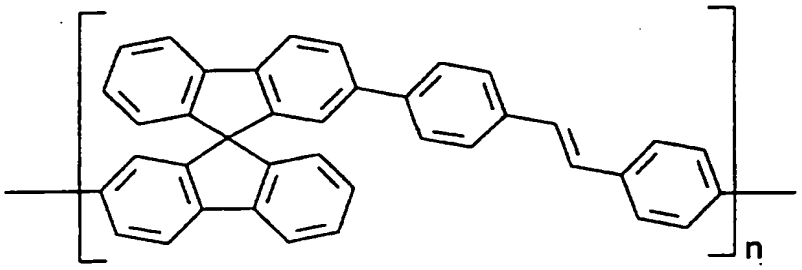


Unter Argon wird eine Lösung von 1,50 g 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren in 300 ml trockenem THF bereitet und auf 60°C erwärmt. Die warme Lösung wird rasch, unter Schutzgas zu einer ebenfalls unter Schutzgas am Rückfluß kochenden Mischung aus 825 mg $Ni(cod)_2$, 470 mg 2,2'-Bipyridyl und 0,4 ml 1,5-Cyclooctadien (COD) in 50 ml trockenem THF gegeben. Die Polymerisation startet sofort, wobei sich die tiefblaue Reaktionsmischung gelb färbt. Man läßt 6 Stunden am Rückfluß weiterkochen und kühlt anschließend auf Raumtemperatur ab. Die Reaktionslösung wird auf 50 ml eingeengt. Das gelbgefärbte Polymer wird abgesaugt und mit THF, sowie verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen.

Durch Extraktion mit 200 ml 1-Chlornaphthalin wird daraus die lösliche Polymerfraktion gewonnen, die durch Ausschütteln mit Ethylendiamin-tetraessigsäure (3x mit Ammoniak auf pH 7 bis 8 eingestellte wäßrige Lösung,

1x pH 3) und nachfolgendem Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Wasser gereinigt wird. Die getrocknete 1-Chlornaphthalinlösung wird im Vakuum auf 50 ml eingeengt und das Polymer durch Eintropfen in 250 ml Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer ist fast farblos (ca. 0,5 g). ^{1}H-NMR ($C_2D_2Cl_4$, 363 K, ppm): 6.60 - 6.90 (4 H , H-1,1',8,8'); 7.00 - 7.10 (2H, H-7,7'); 7.20 - 7.50 (4H, H-3,3',6,6'); 7.60-7.90 (4H, H-4,4',5,5').

Beispiel 4 Polymerisation von 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobifluoren mit 4,4'-Stilbendiboronsäure zu Poly[2,2'-(9,9'-spirobifluorenylen)-4,4'-stilben] (Polymer 2)



In eine Mischung aus 100 ml THF und 40 ml Ethanol, werden 948 mg (2 mmol) 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobifluoren und 536 mg (2 mmol) 4,4'-Stilbendiboronsäure gegeben. Dazu werden 20 ml 1 molare wäßrige Kaliumcarbonatlösung gegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff am Rückfluß gekocht und 50 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), gelöst in 5 ml THF werden zugegeben. Nach 24 Stunden Kochen am Rückfluß wird auf Raumtemperaur abgekühlt. Das gebildete blaßgelbe Polymer wird abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure 2 Stunden gekocht und nach erneutem Absaugen mit Wasser säurefrei gewaschen. Durch Extraktion mit heißem 1,1,2,2-Tetrachlorethan wird eine lösliche Polymerfraktion gewonnen (ca. 0,4 - 0,6 g). ^{1}H-NMR ($C_2D_2Cl_4$, 363 K, ppm): 6.70 - 6.95 (4 H , H-1,1',8,8'); 7.10 - 7.25 (2H, H-7,7'); 7.25 - 7.50 (14H, H-phenyl, H-vinyl, H-3,3',6,6'); 7.60-8.00 (4H, H-4,4',5,5').

Beispiel 5 Photolumineszenzmessung an Poly-2,2'-(9,9'-spirobifluoren)ylen (Polymer 1)

Eine Lösung aus Poly-2,2'-(9,9'-spirobifluoren)ylen in Chlorbenzol (2 mg/ml) wird durch Spincoating bei 1000 upm auf einen Quarzträger aufgebracht. Bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm zeigt der Polymerfilm blaue Lumineszenz (λ_{em} = 415nm). Ein Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum des Polymers 1 in verdünnter Lösung (< 10^{-5} mol/l in Chlorbenzol) ergibt für den Film eine bathochrome Verschiebung um 10 nm unter Erhalt der spektralen Charakteristik der verdünnten Lösung.

Beispiel 6 Photolumineszenzmessung an Poly[2,2'-(9,9'-spirobifluorenylen)-4,4'-stilben] (Polymer 2)

Eine Lösung aus Poly[2,2'-(9,9'-spirobifluorenylen)-4,4'-stilben] in Tetrachlorethan (3 mg/ml) wird durch Spincoating bei 1000 upm auf einen Quarzträger aufgebracht. Bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm zeigt der Polymerfilm blaue Lumineszenz (λ_{em} = 445 nm). Ein Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum des Polymers 2 in verdünnter Lösung (< 10^{-5} mol/l in Tetrachlorethan) ergibt für den Film eine bathochrome Verschiebung um 5 nm unter Erhalt der spektralen Charakteristik der verdünnten Lösung.

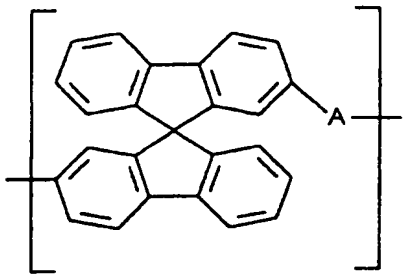
Beispiel 7 Elektrolumineszenz-Vorrichtung

Eine Lösung des zu vermessenden Polymers in Chlorbenzol oder Tetrachlorethan (Konzentration: 3 mg/ml) wird unter Stickstoff durch Spincoating bei 1000 upm auf einen mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichteten Glasträger (strukturiert, Streifen 2 mm breit) aufgebracht. Der Glasträger wird über eine Schleuse unter Beibehaltung der Schutzgasatmosphäre in eine Hochvakuum-Bedampfungsanlage überführt. Bei $2x10^{-5}$ mbar werden quer zu den ITO-Streifen unter Verwendung einer Maske Ca-Streifen (oder andere

Metalle oder Legierungen mit geeigneten Austrittsarbeiten) (2 mm breit, 230 nm dick) auf die Polymerschicht aufgedampft. Die so erhaltene Vorrichtung, ITO/Polymer/Metall, wird in einen Probenhalter gegeben und die Elektroden über Federkontakte mit einer Stromquelle verbunden, wobei ein ITO-Streifen positiv und ein Ca-Streifen negativ gepolt werden. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung, wird an dem entsprechenden Matrixelement eine Elektrolumineszenz beobachtet.

Patentansprüche:

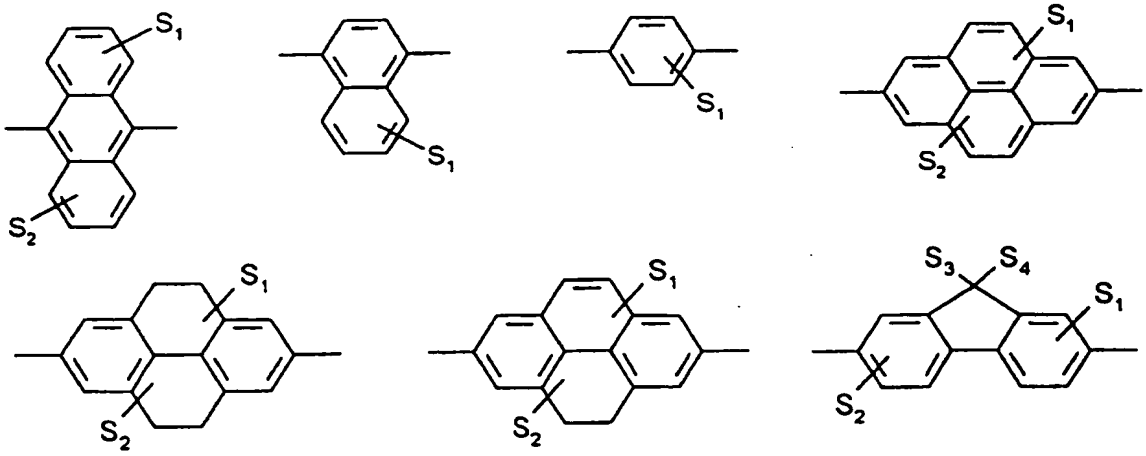
1. Teilkonjugiertes Polymer, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I),

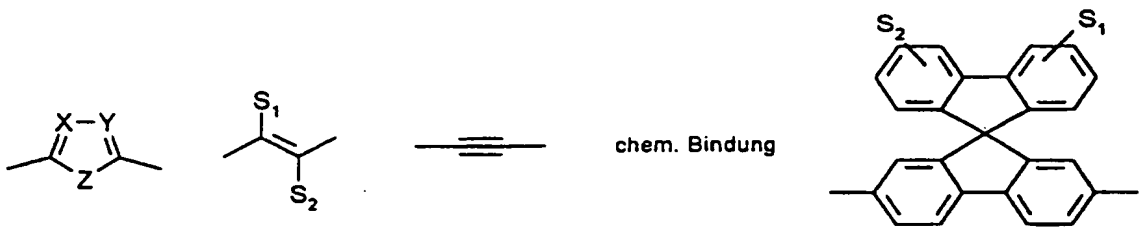


(I)

worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:
A ist gleich oder verschieden jeweils null bis acht gleiche oder verschiedene Arylen- und/oder Heteroarylen- und/oder Vinylen- und/oder Acetylengruppen, die, wie auch das Spirobifluorengerüst, gegebenenfalls substituiert sein können.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe A in der allgemeinen Formel (I) folgende Bedeutung hat:





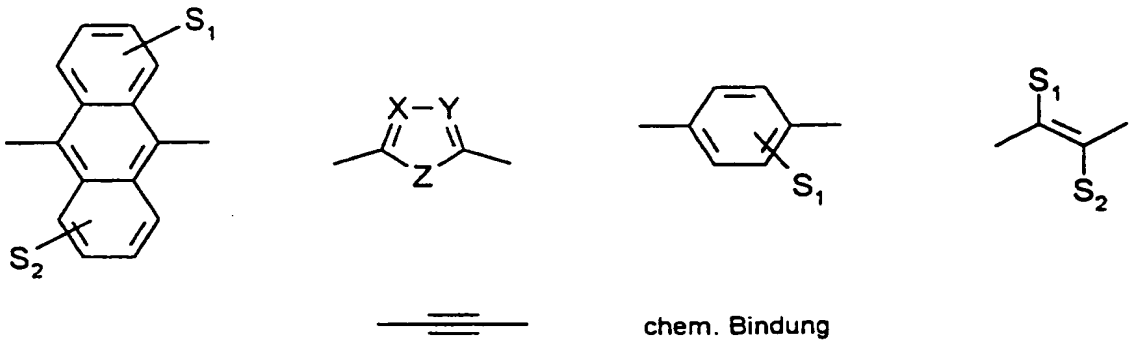
wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

X, Y sind gleich oder verschieden CS_1, N;

Z ist gleich oder verschieden -O-, -S-, -N S_1-, -CS_1S_2-, -CS_1=CS_1-, -CS_1=N-;

S_1, S_2, S_3 und S_4 sind gleich oder verschieden H oder eine geradkettige, cyclische oder verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat mit C_1-C_{22}-Alkyl, C_1-C_{22}-Alkoxy, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R und/oder $P(O)(OR)_2$ substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R, $P(O)(OR)_2$ und CF_3; R ist H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder ein einfach geladenes Kation.

3. Polymer nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe A in der allgemeinen Formel (I) folgende Bedeutung hat:



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

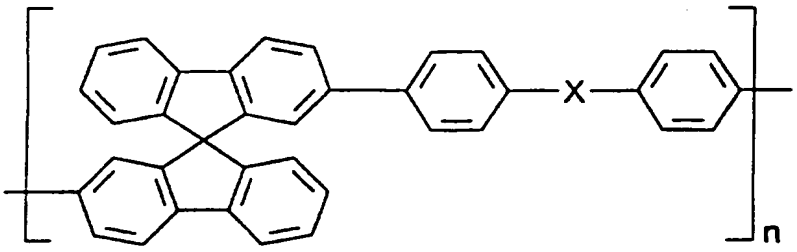
X, Y sind gleich oder verschieden CS_1, N;

Z ist gleich oder verschieden -O-, -S-, -NS^1-, -CS^1S^2-, -CS^1 CS^1-, -CS^1=N- .

S_1 und S_2 sind gleich oder verschieden H oder eine geradkettige, cyclische oder

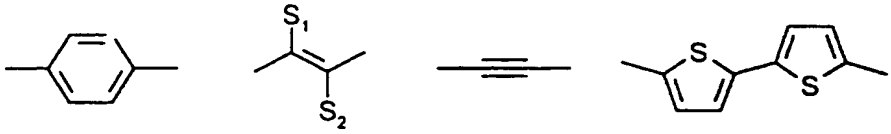
verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat mit C_1-C_{22}-Alkyl, C_1-C_{22}-Alkoxy, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R und/oder $P(O)(OR)_2$ substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R, $P(O)(OR)_2$ und CF_3; R ist H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder ein einfach geladenes Kation.

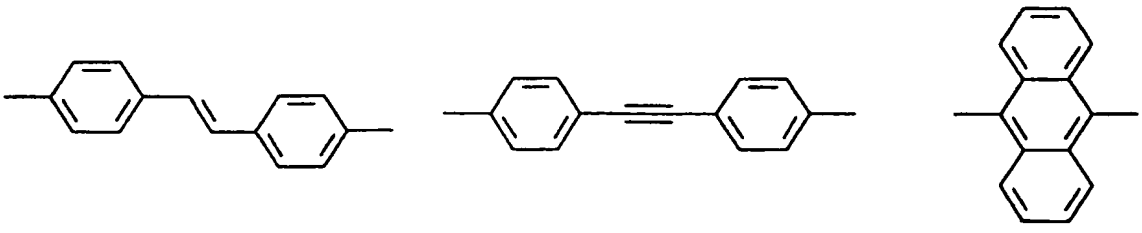
4. Polymer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die folgende Struktur,



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:
X ist

chem. Bindung



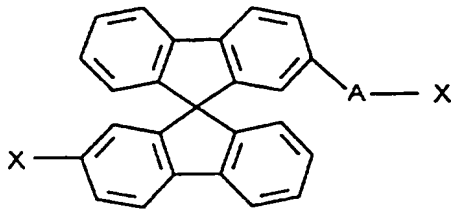


S_1 und S_2 sind gleich oder verschieden H oder eine geradkettige, cyclische oder verzweigte Alkyl-, Alkoxy- oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, Aryl- und/oder Aryloxygruppen, mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei der Aromat mit

C_1-C_{22}-Alkyl, C_1-C_{22}-Alkoxy, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R und/oder $P(O)(OR)_2$ substituiert sein kann, Br, Cl, F, CN, CO_2R, SO_3R, $P(O)(OR)_2$ und CF_3; R ist H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen oder ein einfach geladenes Kation;
n ist eine natürliche Zahl von 2 bis 1000.

5. Polymer nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (II),



(II)

wobei X Cl, Br, I ist und die übrigen Symbole die in der Formel (I) in den Ansprüchen 1 bis 5 angegebenen Bedeutungen haben,
in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Ni° bei einer Temperatur von 30 bis 150°C polymerisiert.

7. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Elektrolumineszenzmaterial.

8. Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

9. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht wird.

10. Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine dieser aktiven Schichten ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Elektrolumineszenzmaterial enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/EP 97/00551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G61/00 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 see claims 1-10	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 May 1997	26. 05. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Stienon, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No
PCT/EP 97/00551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0707020 A	17-04-96	DE 4436773 A	18-04-96
		CN 1129714 A	28-08-96
		JP 8188641 A	23-07-96
		US 5621131 A	15-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00551

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G61/00 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17.April 1996 siehe Ansprüche 1-10 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13.Mai 1997	26. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Stienon, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00551

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0707020 A	17-04-96	DE 4436773 A	18-04-96
		CN 1129714 A	28-08-96
		JP 8188641 A	23-07-96
		US 5621131 A	15-04-97

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.